

## M thod and apparatus for plasma treatment of a surface

Patent Number: EP0822572  
Publication date: 1998-02-04  
Inventor(s): ZHANG JIE (US); ASMUSSEN JES (US)  
Applicant(s): UNIV MICHIGAN (US)  
Requested Patent:  EP0822572, B1  
Application Number: EP19960112278 19960730  
Priority Number(s): EP19960112278 19960730; CA19962182247 19960729; JP19960212636 19960812; US19950418383 19950407  
IPC Classification: H01J37/32; C23C16/26  
EC Classification: C23C16/27M, C23C16/511, H01J37/32H  
Equivalents:  CA2182247,  JP10060652, JP3167938B2,  US5571577  
Cited Documents: US5311103; EP0526657; DE19507077; EP0522986

### Abstract

A radiofrequency wave apparatus and method which provides a relatively high concentration of reactive species from a plasma for the treatment of a surface particularly of a substrate (31) with a complex geometry in a holder (62) which masks a portion of the substrate. The radiofrequency waves are preferably microwaves or UHF waves. The apparatus and method is particularly useful for rapid plasma assisted chemical vapor deposition of diamond on a portion of the substrate, particularly on surfaces of objects with complex geometries such as a drill (60) or a seal ring (64). 

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

(97) EP 0 822 572 B 1

(10) DE 696 15 677 T 2

(51) Int. Cl. 7:  
H 01 J 37/32  
C 23 C 16/26

- (21) Deutsches Aktenzeichen: 696 15 677.6  
(36) Europäisches Aktenzeichen: 96 112 278.5  
(96) Europäischer Anmeldetag: 30. 7. 1996  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 4. 2. 1998  
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 4. 10. 2001  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18. 4. 2002

(73) Patentinhaber:

Michigan State University, East Lansing, Mich., US

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
80538 München

(84) Benannte Vertragstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Zhang, Jie, East Lansing, Michigan 48824, US;  
Asmussen, Jes, Okemos, Michigan 48864, US

(54) Verfahren zur Oberflächen-Plasmabearbeitung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 15 677 T 2

DE 696 15 677 T 2

29-06-01

EP 96 112 278.5

MICHIGAN STATE UNIVERSITY

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung eines Substrats mit einem Plasma.

## STAND DER TECHNIK

Verbesserte Verfahren zur Abscheidung eines Films eines Materials auf einem Substrat waren schon immer ein wichtiges Ziel der wissenschaftlichen und industriellen Forschung. Die Notwendigkeit, Materialien mit dünnen Filmen zu beschichten, führt zu einem Interesse im Design und der Konstruktion eines effizienten Geräts.

Es gibt kein verlässliches kommerzielles Verfahren, das wirtschaftlich machbar ist, um Diamantfilme auf komplexen Geometrien wie Bohreinsätze und Dichtringe abzuscheiden.

Dies liegt primär an der Schwierigkeit ein einheitliches Plasma um diese komplexen Geometrien zu erzeugen. Dies trifft besonders zu, wenn die Objekte, die beschichtet werden sollen, elektrisch leitfähig sind. Leitfähige Oberflächen dieser Objekte stören die Ausbildung des Plasmas.

Diamant, der einheitliche mechanische, optische und elektrische Eigenschaften aufweist, ist eines der wertvollsten Materialien in Wissenschaft und Technik. Seit Tennant 1797 entdeckt hat, dass Diamant aus Kohlenstoff besteht, war die Synthese von Diamant lange ein Ziel der wissenschaftlichen Anstrengungen vieler Individuen. 1955 gelang Bundy und Mitarbeitern die reproduzierbare Synthese von Diamant (Bundy, F. P., et al., "Man-made diamond," Nature 176 51 (1955)) mit einem geschmolzenen Übergangsmetallösungsmittelkatalysator bei Drücken, wo Diamant eine thermodynamisch stabile Phase des Kohlenstoffs darstellt.

Diamantwachstum bei niedrigen Drücken wo Grafit die stabile Kohlenstoffphase ist, kann zurückverfolgt werden zu W. G. Eversole (Eversole, W. G., US-Patent Nr. 3,030,178, und 3,030,188); Angus et al. (Angus, J. C., et al., J. Appl. Phys. **39** 2915 (1968)); und Deryaguin et al. (Deryaguin, B. V., et al., J. Cryst. Growth **2** 380 (1968)), jedoch war die geringe Kristallwachstumsrate (weniger als 0,1 Mikrometer pro Stunde) nicht praktikabel und verhinderte ein kommerzielles Interesse zu dieser Zeit. Der Durchbruch in der Synthese von Diamant bei geringen Drücken kam in den späten 70ern und frühen 80er Jahren, als eine Gruppe von Sowjetwissenschaftlern (Spitsyn, B. V., et al., J. Cryst. Growth **52** 219 (1981)) und japanische Wissenschaftler (Matsumoto, S., et al., Jpn. J. Appl. Phys. **21** part 2, 183 (1982)) eine Reihe von wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Diamantfilmwachstum mit einer höheren Wachstumsrate (mehrere Mikrometer pro Stunde) aus Kohlenwasserstoff-Wasserstoffgasmischungen publizierten. Seitdem wurden zahlreiche Techniken zum Diamantfilmwachstum bei niedrigen Temperaturen entwickelt. Diese Techniken können in fünf größere Kategorien eingeteilt werden: (1) thermisch aktivierte oder Glühfaden-aktivierte chemische Dampfabscheidung (CVD) (Matsumoto, S., et al., J. Appl. Phys. **21** part 2, L183 (1982); Matsumoto, S., et al., J. Mater. Sci. **17** 3106 (1982)); (2) Hochfrequenzplasma unterstützte CVD (Kamo, M., et al., J. Cryst. Growth **62** 642 (1983); Matsumoto S., et al., J. Mater. Sci., **18** 1785 (1983); Matsumoto, S., J. Mater. Sci. Lett., **4** 600 (1985); Matsumoto, S., et al., Appl. Phys. Lett., **51** 737 (1987)); (3) gleichstromentladungsunterstützte CVD (Suzuki, K., et al., Appl. Phys. Lett., **50** 728 (1987)); (4) Verbrennungsflamme (Hirose, Y., et al., New Diamond **4** 34 (1988)); und (5) andere und Hybridtechniken. All diese Techniken basieren auf der Erzeugung von atomaren Wasserstoff und Kohlenstoff in der Nähe der Oberfläche des wachsenden dünnen Films.

Eine sehr verbreitetes Verfahren der Synthese ist mikrowellenplasmaunterstütztes CVD. Dieses Verfahren hat ein exzellentes Potential für das Wachstum von qualitativ hochwertigen Diamantfilmen gezeigt und Variationen dieser Technik sind nun im allgemeinen Gebrauch in vielen Laboratorien und in der Industrie. Da keine metallischen Elektroden im Mikrowellenplasma anwesend sind, gibt es das Problem der metallischen Verunreinigung im Prozess der Diamantabscheidung nicht. Verglichen mit der Abnutzung der Elektroden im Gleichstromreaktor ist die Mikrowellenplasmadiamantfilmabscheidung ein sauberer Prozess. Der Abscheideprozess ist auch einfacher zu kontrollieren und zu optimieren, was den Mikrowellenplasmareaktor zur vielversprechendsten Technik zum

stabilen Wachstum von reinem und qualitativ hochwertigen Diamantfilm macht (Deshpandey, C. V., et al., J. Vac. Sci. Technol. A7, 2294 (1989)); Zhu, W., et al., Proc. IEEE 79, Nr. 5, 621 (1991)).

Hohe Diamantfilmabscheidungsraten wurden mit verschiedenen Vorrichtungen erreicht. Eine DC-Entladungsstrahl-Diamantfilmreaktor-Vorrichtung wurde in S. Matsumoto, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 29 2082 (1990) gezeigt. In diesem Reaktor wird das Eingangsgas, welches ein Gemisch aus Ar, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> ist, mit einer Gleichspannung V<sub>d</sub> zwischen Elektroden dissoziiert. Ein Hochtemperurentladungsstrahl wird erzeugt und von einer Gleichspannungsquelle aufrechterhalten. Das Substrat wird strahlabwärts auf eine wassergekühlte Substratstufe montiert. Der Diamantfilm wird gebildet auf dem Substrat, wenn das dissozierte Gas auf seiner Oberfläche reagiert. Eine Vorspannung V<sub>b</sub> wird verwendet, um die Filmwachstumsrate zu erhöhen. Die typischen experimentellen Bedingungen sind: Ar Flussrate = 30 l/min, H<sub>2</sub> Flussrate = 10 l/min., CH<sub>4</sub> Flussrate = 1 l/min, Druck = 18700 Pa (140 Torr), Entladespannung = 70-76 V, Entladestrom = 133-150 A, Vorspannung = 0-500 V, Vorstrom = 0,5 A, Substrat = Mo-Platte mit 20 mm Durchmesser, Abstand zwischen Substrat und Düse = 57-102 mm; Substrattemperatur = 700-1100°C, Abscheidezeit = 10 min., Substratvorbehandlung = aufgeraut mit Diamantpaste mit 5-10 µm Partikelgröße für ungefähr 5 min.

Ein Mikrowellenstrahlreaktor wird auch gezeigt in Y. Mitsuda, et al., Rev. Sci. Instrum. 60 249 (1989) und K. Takeuchi et al., J. App. Phys. 71 2636 (1992). Das Eingangsgas, welches eine Mixture aus Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist, wird in der Nähe der Strahldüse durch Mikrowellenenergie dissoziiert. Mikrowellenenergie wird von der Leistungsquelle zur Strahldüse durch eine TE<sub>01</sub>-Mode in einem rechteckigen Wellenleiter, in einer Übergangseinheit und einer TEM-Mode im koaxialen Wellenleiter übertragen. Der Plasmastrahl wird am Ende des zentralen Plasmafluss-Stabilisierers erzeugt und bläst durch eine Verengung oder eine Düse in eine Abscheidekammer, wo das Substrat auf einem wassergekühlten Substrathalter platziert ist. Der Diamantfilm bildet sich auf dem Substrat, wenn das dissozierte Gas auf seiner Oberfläche reagiert. Anzumerken ist, dass die Mikrowellenentladung stromaufwärts von der Düse erzeugt wird, damit das Gas die Entladung umgehen kann. Diamantfilme wurden unter folgenden experimentellen Bedingungen abgeschieden: Substrat = Si, Ar Flussrate = 10 l/min., H<sub>2</sub> Flussrate = 20 l/min., CH<sub>4</sub> Flussrate = 0,6 l/min., O<sub>2</sub> Flussrate = 0,15 l/min; Gesamt-

druck = 100 kPa (760 Torr), Substrattemperatur = 887-927°C, Mikrowellenleistung = 3,8 – 4,2 kw. Die Durchmesser des zentralen und äußeren Leiters in dem koaxialen Wellenleiter sind 20 bzw. 57,2 mm. Die Leiter laufen spitz zu und spielen die Rolle als Fluss-Stabilisatoren für die Plasmaerzeugung. Die Stabilisatoren werden aus wassergekühlten Kupfer hergestellt, um thermisches Verdampfen zu vermeiden. Die Kante der äußeren Elektrode (Plasmastrahldüse) hat einen Durchmesser von 22 mm, welche richtig designt werden muss, abhängig von der Plasmagaszusammensetzung.

Um die Diamantsynthese bei niedrigen Temperaturen erfolgreich zu kommerzialisieren, ist ein Diamantwachstum mit hoher Rate wünschenswert. Die vorhin beschriebenen Reaktoren können Diamantfilme abscheiden, bei Wachstumsraten in der Größenordnung von 100 µm/Stunde. Aber in diesen Strahlreaktoren fließen die reaktiven Gase durch eine Entladung, welche stromaufwärts von der Düse angeordnet ist. Die heißen Gase werden dann durch die Düse gezwungen und auf ein Substrat projiziert. Zusätzlich zu dem Gas, das die Entladung umgeht, gibt es einen signifikanten Betrag von Volumen- und Oberflächenrekombinationen von dissozierten reaktiven Komponenten, wenn sie durch die Düse gezwungen werden. Der Gasfluss und die Leistungseffizient des Reaktors werden signifikant vermindert. Ebenso gibt es das Problem der Düsenabnutzung und/oder Abscheidung und/oder Schmelzung, wenn heißes Gas durch die Düse gezwungen wird.

Die Vorrichtung, die im US-Patent Nr. 5,311,103, ausgestellt auf die vorliegenden Erfinder, beschrieben ist, wird verwendet, um eine einheitliche Beschichtung einer Oberfläche zu erzeugen. Die Vorrichtung war schwer für die reproduzierbare Beschichtung von Oberflächen mit komplexen Geometrien wie Dichtringen und Bohren zu benutzen. Das Problem war besonders offensichtlich, wenn die Oberfläche, die beschichtet werden soll, elektrisch leitfähig war. Leitfähige Oberflächen dieser Objekte, die beschichtet werden sollten, störten die elektromagnetischen Felder im Hohlräum und machten es sehr schwer, ein Plasma um diese Oberflächen zu erzeugen.

Es gibt weiter die Notwendigkeit für eine Vorrichtung und ein Verfahren zum einheitlichen Ätzen einer Oberfläche mit einem Plasma. Dieses Ätzen wird für Siliziumchips und ähnlichem gebraucht.

Es gibt die Notwendigkeit für eine Mikrowellenvorrichtung zur Plasmaabscheidung von Diamant und Diamantfilmbeschichtungen auf Oberflächen von Objekten mit komplexen Geometrien wie Bohreinsätze und Dichtringe. Es gibt auch die Notwendigkeit für eine Vorrichtung und ein Verfahren zum einheitlichen Plasmaätzen.

## AUFGABEN

Es ist deshalb die Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung eines Substrats mit einem Plasma bereitzustellen, welche zur Behandlung einer Oberfläche verwendet werden kann, insbesondere zum schnellen plasmaunterstützten chemischen Dampfabscheidung von Diamant auf einer Oberfläche eines Objekts mit einer komplexen Geometrie wie einem Bohreinsatz und Dichtringen und zum schnellen Ätzen einer Oberfläche.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen werden in den abhängigen Ansprüchen offenbart.

Das erfinderische Verfahren kann zum Abscheiden von Diamant auf Objekten mit komplexer Geometrie verwendet werden und ist in der Lage, Diamantfilme über einen weiten Bereich experimenteller Bedingungen abzuscheiden; d.h., Druck (133 Pa bis 133 kPa [1 bis 1000 Torr], Fluss (10 bis 10000 sccm), Leistung (0,5 bis 10 Kilowatt) und auf einer Vielzahl von Substratarten, d.h. ebene Oberflächen, zylindrisch runde Werkzeuge, Dichtringe, Einsätze, und ähnliches. Da das Plasma unterhalb einer Öffnung fokussiert wird, die zu einer Kammer in einem Bereich, der das Substrat enthält, führt, erzeugt das Verfahren ein Plasma mit hoher Leistungsdichte in der Nähe der Oberfläche. Die vorliegende Erfindung verwendet vorzugsweise eine interne Abstimmereinrichtung, worin ein Anregungsfühler und eine verschiebbare Überbrückung für die interne Abstimmung benutzt werden, um die reflektierte Mikrowellen oder UHF-Leistung zu minimieren und das Plasma in den Bereich zu fokussieren, wenn die anderen experimentellen Parameter wie Substrat, Substrathalter, Substratposition, Eingangsleistung, Gasfluss, Druck und ähnliches geändert werden. Dies erlaubt eine einfache Optimierung der Behandlung.

Fig. 1 ist eine schematische Vorderansicht eines Querschnitts einer Vorrichtung, wie sie in der vorliegenden Erfindung für die schnelle Beschichtung eines Substrat 31 mit

einem Material, insbesondere Diamant, benutzt wird, wobei das Substrat 31, das beschichtet wird, von einem Grafitträger 31A gestützt wird. Der Träger 31A ist an eine Substrataufnahmeeinheit 32 montiert, die auf einer beweglichen Stufe 32A steht, um die Position des Substrats 31 zu verändern. Ein Plasma 30 wird in dem Gebiet zwischen dem Strahlmusterkontroller 35 und dem Substrat 31 unterhalb der Öffnung 35B durch Einkopplung von Mikrowellenleistung in das Plasma 30 erzeugt. Die Metallplatte 27 und die Kontrollerhalterung 35A sind gegeneinander abgedichtet, um das Quellgas zu zwingen, durch die Öffnung 35B des Strahlmusterkontrollers 35 und in das Plasma 30 zu fließen. Diese Gasflusskonfiguration optimiert die Effizienz des Quellgases und der Eingangsleistung. Ein Heizer 36 oder ein Kühlungssystem 36A wird unterhalb des Trägers 31A hinzugefügt, um die Prozesstemperatur des Substrats 31, das beschichtet werden soll, einzustellen. Fig. 1A ist eine vergrößerte Teilansicht der Plasma-30-Region und der Gasflussoffnung 35B, wobei das Gasfluss durch Pfeile angezeigt wird. Fig. 1B ist eine Draufsicht auf den Musterkontroller 35 und die Öffnung 35B.

Fig. 2 ist eine schematische Vorderansicht eines Querschnitts einer Vorrichtung, ähnlich zu der von Fig. 1, die ein Beispiel eines Strahlmusterkontrollers 35 mit einer Vielzahl von Öffnungen 35C und 35D zeigt. Einheitliche Beschichtung über größere Oberflächengebiete werden durch eine Überlappung eines Vielfachstrahl-Plasmamusters durch Kontroller 35 erreicht. Fig. 2A zeigt eine vergrößerte Teilansicht des Musterkontrollers 35 und des Plasmas 30 und der Gasflussoffnungen 35C und 35D. Fig. 2B ist eine Draufsicht auf den Musterkontroller 35 von Fig. 2.

Fig. 3 ist eine schematische Vorderansicht eines Querschnitts einer Vorrichtung wie in Fig. 1 gezeigt; wobei Bohrer 60 gezeigt werden, die teilweise mit Plasma 30 bedeckt sind und wobei der Gasauslass 70 gezeigt wird. Fig. 3A ist eine Draufsicht auf den Querschnitt entlang der Linie 3A-3A von Fig. 3.

Fig. 4 ist eine schematische Frontansicht eines Querschnitts eines Bohrers 60 in einer Halterung 63 und zeigt den Gasauslass 70 und die Gasauslässe 72 in dem Halter 63. Fig. 4A ist eine Draufsicht auf einen Querschnitt entlang der Linie 4A-4A von Fig. 4.

Fig. 5 ist eine schematische Frontansicht einer Vorrichtung ähnlich zu der von Fig. 4 mit einer Vielzahl von Öffnungen 61 und einer Halterung 63 für Bohrer 60. Fig. 5A ist eine Draufsicht entlang der Linie 5A-5A von Fig. 5.

Fig. 6 ist eine schematische Vorderansicht einer Vorrichtung wie in Fig. 4 gezeigt, wobei ein Dichtring 64 auf einem Halter 65 dem Plasma 30 ausgesetzt ist. Fig. 6A ist eine Draufsicht entlang der Linie 6A-6A von Fig. 6.

#### ALLGEMEINE BESCHREIBUNG

Die Vorrichtung und das Verfahren werden insbesondere verwendet zum Ätzen und zur Abscheidung von Materialien insbesondere von dünnen Diamantfilmen. Jede Behandlung einer Oberfläche wird betrachtet.

Die Fig. 1, 1A und 1B zeigen die bevorzugte verbesserte Plasmavorrichtung, wie sie in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, welche Teile mit dem US-Patent Nr. 5,311,103, ausgestellt auf die vorliegenden Erfinder, gemeinsam hat. Das System ist vorzugsweise konstruiert, um bei 2,45 Gigahertz zu arbeiten. Ein zylindrischer metallischer oder leitfähiger Hohlraum 10 wird gebildet durch eine Seitenwand 11, welche einen Innendurchmesser von 178 mm aufweist und welche offen endet. Röhren zur Wasserkühlung 11A werden verwendet. Ein verschiebbarer Kurzschluss, welcher leitend mit der Seitenwand über einen fingerförmigen Stiel 12A verbunden ist, bildet das obere Ende des Hohlraums 10. Der untere Teil des Hohlraums 10 besteht aus einer unteren Oberfläche 13, einer Basisplatte 20, einem Strahlmusterkontroller 35, einer Kontrollerhalterung 35A, einem Substrathalter 32, und der Metallplatte 27. Der verschiebbare Kurzschluss 12 wird vor- und zurückbewegt entlang der Achse A-A der Seitenwand 11 durch Bewegung der Stangen 21 mit einem konventionellen Getriebeaufbau (nicht gezeigt). Die Anregungssonde 14, die in die Sondenbüchse 15 eingebaut ist, ist über den verschiebbaren Kurzschluss 12 durch einen Satz mechanischer Getriebe (nicht gezeigt) einstellbar. Der einstellbare verschiebbare Kurzschluss 12 und die Anregungssonde 14 versetzen den Impedanzabstimmungsmechanismus in die Lage, die reflektierte Leistung zu minimieren. Das Quellgas, welches durch den Quellgaseinlass 25 und die ringförmige Quellgasleitung 26 versorgt wird, wird im unteren Bereich des Hohlraums 10 durch das glockenförmige Gefäß aus Quarz 18 eingeschlossen. Die Basisplatte 20 und das

glockenförmige Gefäß aus Quarz 18 werden durch Wasserkühlkanäle 23 und Gaskühl-tunnel 24 mit der ringförmigen Kühlwasserleitung 23A und der ringförmigen Kühlgaslei-tung 24A gekühlt. Ebenso wird das glockenförmige Gefäß aus Quarz 18 durch Kühlgas aus dem Kühlgaseinlass 50 gekühlt. Das Kühlgas fließt über das glockenförmige Gefäß aus Quarz 18 und tritt über den Gasauslass 51 aus.

Das Substrat 31, das beschichtet werden soll, wird oben auf den Träger 31A (vorzugs-weise Grafit), welcher von der Substrathalterung 32 unterstützt wird, positioniert. Der Substrathalter 32 steht auf einer beweglichen Stufe 32A, welche verwendet wird, um die Position des Substrats 31 zu verändern. Die Metallplatte 27 und die Kontrollerhalterung 35 sind zusammengeklebt, um das Gas zu zwingen, durch den Strahlmusterkontroller 35, welcher aus einer Platte mit einer Öffnung 35B besteht, zu fließen. Ein Plasma 30 wird in dem Gebiet zwischen dem Strahlmusterkontroller 35 und dem Substrat 31 unterhalb der Öffnung 35B durch Einkopplung von Mikrowellenleistung in diese Region erzeugt. Diese Konstruktion minimiert das Plasma 30 Volumen durch Erzeugung eines Plasmas 30 hoher Leistungsdichte in der Nähe des Substrats 31. Die Größe und die Leistungsdichte des Plasmas 30 werden durch Veränderung der Eingangsleistung, des Drucks, des Gasflusses und der Substrat 31 Position kontrolliert. Der Strahlmusterkon-troller 35 bestimmt den Weg, auf dem das Gas durch das Plasma 30 und auf das Sub-strat 31 fließt. Diese Konfiguration optimiert die Effizienz des Quellgases, da es keinen Gasfluss an der Entladung vorbei, wie in Geräten des Standes der Technik, gibt. Ein Heizer 36 oder Kühlkanal 36A, welcher entweder ein Heizer oder ein Flüssigkeits- oder Gaskühlkanal sein kann, welcher unterhalb des Substrats platziert ist, kann verwendet werden, die Prozesstemperatur de Substrats 31 zu kontrollieren. Die Vorrichtung ist auf einer Vakuumkammer 40 montiert, mit Kammerwänden 41 und einem Kammerkanal 42, der zu einer Vakuumpumpe führt (nicht gezeigt). Fig. 1 zeigt die Teilansicht der Plasma 30 Region und der Gasflussöffnung 35B. Fig. 1B zeigt die Öffnung 35B. Die Fig. 2 und 2A zeigen ein Beispiel eines Strahlmusterkontrollers mit einer Multistrahlikonfiguration, die unterhalb der Öffnungen 35C und 35D ausgebildet werden. Eine einheitliche Be-schichtung über größere Gebiete der Oberfläche kann mit überlappenden Öffnungen in einem Vielstrahlimusterkontroller 35 erreicht werden. Fig. 2A ist eine vergrößerte Ansicht des Kontrollers 35 mit Pfeilen, die den Gasfluss anzeigen. Fig. 2B zeigt eine Draufsicht auf den Kontroller 35 und die Öffnungen 35C und 35D.

Die Fig. 3, 3A, 4, 4A, 5, 5A 6 und 6A zeigen die Konfigurationen, bei denen die ReaktorVorrichtung und das Verfahren verwendet werden, um Objekte mit komplexen Geometrien, wie runde (zylindrische) Schneidwerkzeuge, gleichmäßig zu beschichten. Mit einem optimierten Vielstrahlmusterkontroller 35 wird das Plasma 30, das die Objekte (zylindrische runde Schneidwerkzeuge oder Bohrer 60) umgibt, so erzeugt, dass eine einheitliche Beschichtung erreicht wird. Der Werkzeughalter 62 und die Halteraufnahme 63 werden verwendet, um den Bohrer 60 zu positionieren und die Abschnitte, die nicht beschichtet werden sollen, zu maskieren. Fig. 6 zeigt andere Objekte, wie Dichtringe 64, die mit der Reaktorvorrichtung und dem Verfahren beschichtet werden. Diese Ringe 64 werden auf die Ringhalter 65 platziert. Gas fließt durch die Öffnungen 61 und tritt durch den Gasauslass 70 aus. Der Halter 63 kann Zwischengasauslässe 72 beinhalten.

Der experimentelle Mikrowellenschaltkreis, der benutzt wurde, um Leistung in den Reaktor einzukoppeln, wird in US-Patent Nr. 5,311,103, ausgestellt auf die vorliegenden Erfinder, beschrieben. Er schließt in erster Linie ein (1) 2,45 Gigahertz, eine variable Leistungsquelle, (2) Zirkulatoren und Anpassungsscheinwiderstände, (3) Richtungskoppler und Leistungsmesser, die die einfallende Leistung  $P_i$  und die reflektierte Leistung  $P_r$  messen, wobei die vom Reaktor absorbierte Leistung durch  $P_t = P_i - P_r$ , gegeben ist, und (4) die koaxiale Anregungssonde 14 und der Hohlraum 10.

#### BEISPIEL 1

Eine Reaktorvorrichtung, die einen Hohlraum 10 mit einer Wand 11 mit einem Innen-durchmesser von 178 Millimeter, ein Quarzgefäß 18 mit einem Innendurchmesser von 127 Millimeter und eine Leistungsversorgungssonde 14 mit einer Hülle mit 41 Millimeter Innendurchmesser umfasst, wurde gebaut und zum Wachsen des Diamantfilmes verwendet. Eine Entladung mit hoher Leistungsdichte wurde mit 550 sccm Wasserstoff und 14 sccm Methangasfluss bei 16 kPa (120 Torr) bei 4000 Watt absorberter 2,45 GHz Leistung erzeugt. Diamantfilme wurden auf Siliziumwafer mit einer linearen Wachstumsrate größer als 100  $\mu\text{m}/\text{Stunde}$  an einem freiliegenden Teil des Substrats abgeschieden.

Haftende und einheitliche Diamantfilme wurden auf zylindrischen runden Schneidwerkzeugen (Bohrer 60) und auf Dichtringen (Abdichtung 64) unter einer Reihe von experimentellen Bedingungen gleichzeitig abgeschieden: Gasflussraten:  $\text{H}_2 = 400 \text{ &}$

600 sccm,  $\text{CH}_4 = 1, 2, 3, \& 4$  sccm,  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0,25\%, 0,5\%$  und  $1\%$ ; Drücke: 2,7 kPa, 3,3 kPa, 4,0 kPa & 5,3 kPa (20, 25, 30 & 40 Torr); Strahldüsengröße: 1,6 mm, 3,2 mm und 6,4 mm (1/16", 1/8", & 1/4"); Quarzröhrenlängen: 6 cm, 7 cm und 9 cm; Werkzeuggrößen: Längen: 5 cm und 6,4 cm (2" und 2,5"), Durchmesser: 16 mm und 6,4 mm (5/8" & 1/4"); Anzahl der beschichteten Werkzeuge: 1, 2 & 4; Substrattemperatur: 745°C – 970°C; Mikrowellenleistung: 0,36 – 1,25 Kilowatt.

## BEISPIEL 2

Einheitliche Diamantfilme wurden an vier runden Werkzeugen zusammen unter den folgenden experimentellen Bedingungen abgeschieden:  $\text{H}_2 = 400$  sccm,  $\text{CH}_4 = 2$  sccm, Druck = 2,3 kPa (25 Torr), absorbierte 2,45 GHz-Leistung = 660 Watt, Düsengröße = 6,4 mm (0,25"), Anzahl der Werkzeuge = 4, Werkzeugdurchmesser = 6,4 mm (0,25"), Werkzeuglänge = 6,4 cm (2,5"), Substrattemperatur = 800°C wie in Fig. 5.

Die vorliegende Erfindung verwendet vorzugsweise einen Mikrowellenplasmatischebenenreaktor (MPDR), wie er im Stand der Technik beschrieben ist. Diese beinhalten: (1) einen zylindrischen Hohlraum, (2) eine interne Anpassung, d.h., verschiebbare Kurzschlüsse und eine variable Sonde; (3) Anregung einer  $\text{TM}_{01n}$ -Mode zur Abscheidung von Filmen.

Die vorliegende Erfindung bietet Vorteile gegenüber den Lehren, die im Stand der Technik beschrieben sind. Es stellt sicher, dass nur Plasma in der Nähe des Substrats erzeugt wird. Deshalb ist das Entladungsvolumen optimiert. Es ist nicht größer als notwendig, wodurch die Effizienz der Eingangsmikrowellenleistung optimiert wird. Das Quellgas wird gezwungen durch das Plasma zu fließen und folglich wird die Effizienz der Eingangsleistung und des Quellgases optimiert. Dies stellt ein anderes Verfahren zur Erzeugung einer Plasmastrahlentladung dar als das, das im Stand der Technik beschrieben wurde. In den Strahlreaktoren, die im Stand der Technik beschrieben wurden, fließen die reaktiven Gase durch die Entladung, welche stromaufwärts von der Düse liegt. Die heißen Gase werden dann durch die Düse gezwungen und auf ein Substrat projiziert. In der vorliegenden Reaktorvorrichtung werden die reaktiven Gase gezwungen, zuerst durch eine Öffnung oder eine Düse 35B (35C und 35D) zu fließen. Danach werden sie durch das Plasma 30 dissoziiert, welches in der Nähe aber stromabwärts

von der Öffnung 35B liegt. Die dissoziierten reaktiven Partikel werden dann auf das Substrat 31 projiziert. In den Strahlreaktoren, die im Stand der Technik beschrieben werden, gibt es einen signifikanten Beitrag von Volumen- und Oberflächenrekombinationen von dissoziierten reaktiven Partikeln, wenn sie durch eine Öffnung oder eine Düse gezwungen werden. Die Gasfluss- und Leistungseffizienz der Reaktoren wird signifikant vermindert. Ebenso existiert das Problem der Abnutzung und/oder des Schmelzens, wenn heiße Gase durch eine Düse, wie im Stand der Technik, gezwungen werden. Auf der anderen Seite existiert das Problem der Rekombination in der Düse bei Reaktorvorrichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung, wo sich das Plasma 30 stromabwärts von der Öffnung 35B befindet, nicht. Der Eingangsgasfluss dient als natürliches Kühlmittel für die Öffnung 35B und das Problem der Abnutzung, der Ablagerung und des Schmelzens werden drastisch vermindert oder eliminiert.

Da das Plasma, das mit diesem Verfahren erzeugt wird, relativ unabhängig von der Geometrie und den Eigenschaften des Substrats 31, das beschichtet werden soll, ist, wird es deshalb möglich, dieses Verfahren zu benutzen, um Objekte mit komplexen Geometrien, wie (zylindrisch) Bohrer 60 und Dichtringe 64 zu beschichten. Noch wichtiger, einheitliche Beschichtungen wurden erreicht.

Diamantfilme wurden einheitlich abgeschieden an einem Stapel (1-1000) von runden (zylindrischen) Schneidwerkzeugen und Dichtringen, wobei die Konfigurationen, die in den Fig. 3, 4, 5 und 6 dargestellt sind, benutzt wurden. Die Arbeitsbedingungen liegen in einem Druckbereich von 13 Pa bis 13 kPa (0,1 – 100 Torr), einem Gasfluss von 10-100.000 sccm, einer Mikrowellen oder UHF-Leistung von 0,1-100 Kilowatt. Die Anzahl der Werkzeuge oder Ringe, die beschichtet wurden, liegt im Bereich von 1-1000 gleichzeitig. Zum Beispiel wurde ein 33 cm (13") durchmessendes Plasma in einer Reaktorvorrichtung mit einem 46 cm (18") Hohlraum durch Absenken der Anregungsfrequenz auf 915 MHz erzeugt. Wenn die nächsten Werkzeuge im Abstand von 2,5 cm (1") platziert werden, können mehr als 130 Werkzeuge gleichzeitig in dieser Reaktorvorrichtung beschichtet werden. Durch dichteres Platzieren der Werkzeuge oder durch weiteres Absenken der Anregungsfrequenz können mehr Werkzeuge gleichzeitig mit dieser Reaktorvorrichtung und diesem Verfahren beschichtet werden.

DEUTSCHE  
PATENT- UND  
MARKENBLATT

12

**Es ist beabsichtigt, dass die vorangegangene Beschreibung nur zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung dient und dass die vorliegende Erfindung nur durch die nachfolgend angehängten Ansprüche begrenzt ist.**

EP 96 112 278.5

MICHIGAN STATE UNIVERSITY

### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Behandlung eines Substrats mit einem Plasma, welches folgende Schritte umfasst:
  - (a) Bereitstellung einer plasmaerzeugenden Vorrichtung mit einer Plasmaquelle, welche Hochfrequenz einschließlich UHF oder Mikrowellen, eine Wellenkoppelvorrichtung (10) aus Metall, eine elektrisch isolierende Kammervorrichtung (18) in der Koppelvorrichtung (10) verwendet, wobei die Kammervorrichtung (18) nahe und abgedichtet zu einem Bereich der Kopplervorrichtung (10) montiert ist, so dass die Kammervorrichtung (18) an einem Ende offen ist; einer Wellenleitervorrichtung (14) zur Kopplung von Hochfrequenzwellen in die Koppelvorrichtung (10); und einer Ablagevorrichtung (31A), welche einen Teil der Koppelvorrichtung (10) bildet und als Halterung für das Substrat (31) in der Nähe des Plasmas (30) vorgesehen ist, wobei die Vorrichtung weiter beinhaltet eine leitfähige Platte (35) mit mindestens einer Öffnung (35B, 61), die an der Öffnung der Kammer (18) zwischen der Ablagevorrichtung (31A) und der Kammer (18) montiert ist; einen Einlass (25) und einen Auslass (70) für den Gasfluss durch die Öffnung (35B, 61) und durch das Plasma, welches in einem Bereich zwischen der Öffnung (35B, 61) und der Ablagevorrichtung (31A) ist, und dann Entfernung des Gases aus der Region; eine Abstimmvorrichtung (12) zur Bereitstellung des Plasmas (30) durch Beeinflussung der Moden der Hochfrequenzwellen; und
  - (b) Erzeugung des Plasmas (30) in einem Gas-Fluss, beschränkt zwischen der Öffnung (35B, 61) und der Ablagevorrichtung (31A), wobei Größe und Leistungsdichte des Plasmas (30) durch die Variation der Eingangsleistung, des Drucks, des Gasflusses und der Substrat (31) Position kontrolliert werden.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei die leitfähige Platte (35) eine Vielzahl von Öffnungen (61) aufweist und worin ein Plasma (30) erzeugt wird in einem Bereich zwischen der Ablagevorrichtung (31A) und den Öffnungen (61).
3. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat (31) ein Werkzeug (31) ist, welches mit einem Diamantfilm beschichtet wird, wobei ein Werkzeug (31) an einem Halter (63) montiert ist, welcher in dem Bereich zwischen der Ablagevorrichtung (31A) und der Öffnung (61) bereitgestellt wird und worin das Werkzeug (31) mit einem dünnen Diamantfilm in dem Plasma (30) in dem Bereich beschichtet wird.
4. Das Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Halter (63) einen Teil des Werkzeugs (31) abdeckt.
5. Das Verfahren nach Anspruch 1, worin das Substrat (31) ein Dichtring (64) ist, worin der Dichtring (64) auf einem Halter (65) in einem Bereich zwischen der Öffnung (61) und der Ablagevorrichtung (31A) bereitgestellt wird und worin der Dichtring (64) mit einem Diamantfilm in dem Plasma (30) in dem Gebiet beschichtet wird.
6. Das Verfahren nach Anspruch 5, worin der Halter (65) einen Teil der Dichtung (64) abdeckt.
7. Das Verfahren nach Anspruch 1, worin ein Halter (63, 65) für das Substrat (31) einen Teil des Substrats (31) abdeckt.
8. Das Verfahren nach Anspruch 7, worin das Substrat (31, 60) mit einem Diamantfilm beschichtet wird, wobei das Substrat (31, 60) ein Bohrer (60) ist, der im Halter (63) montiert ist, so dass nur das schneidende Ende des Bohrers mit dem Diamantfilm in dem Plasma (30) in dem Bereich beschichtet wird und wobei ein Ende des Bohrers (60), das gegenüber dem schneidenden Ende des Bohrers (60) ist, durch den Halter (63) abgedeckt wird.
9. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 8, worin der Auslass (70) im Wesentlichen parallel zu einer Längs-Achse der Kammer ist.

200000.01

118

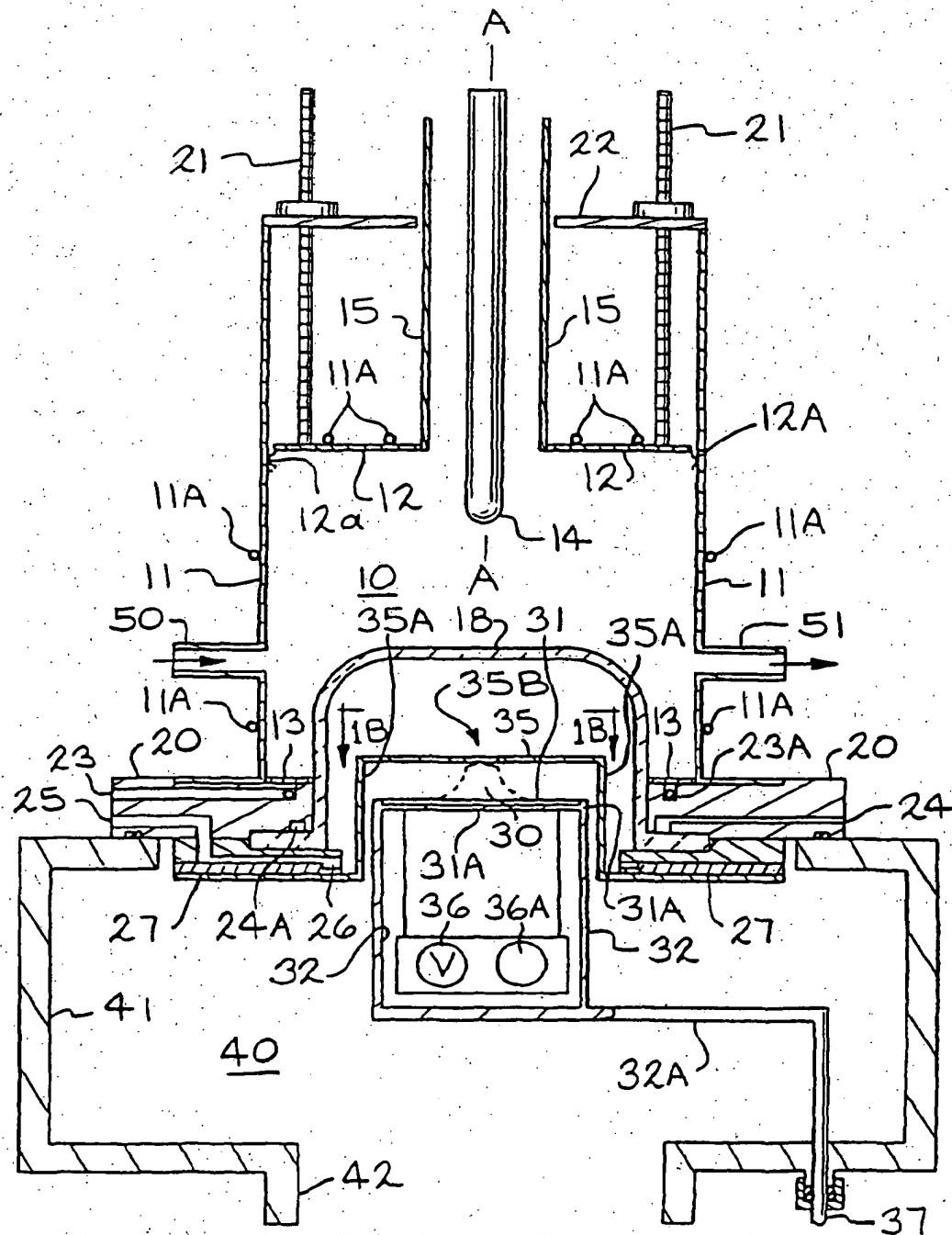
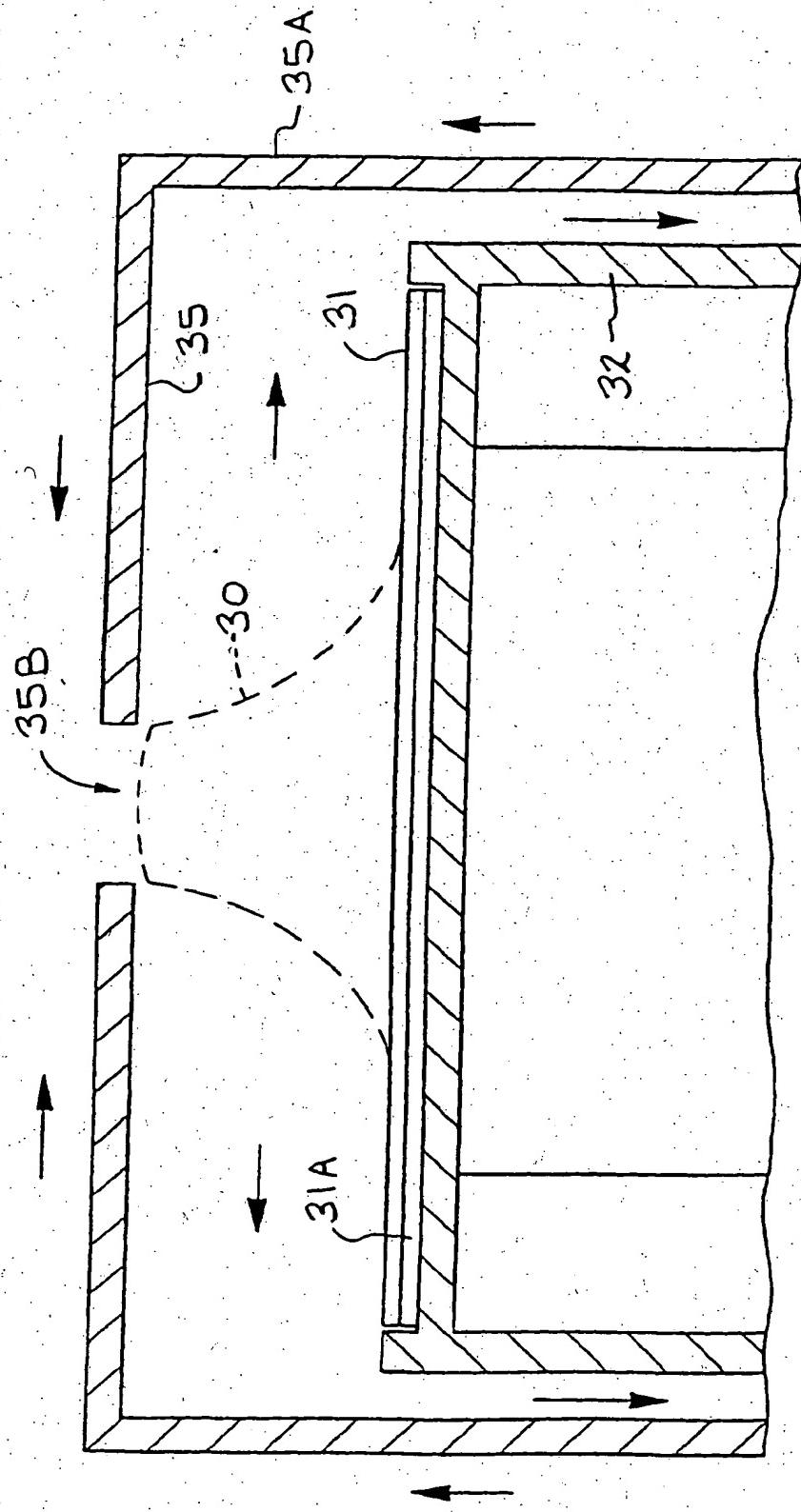


FIG.1

FIG.1A



000.000.01

318

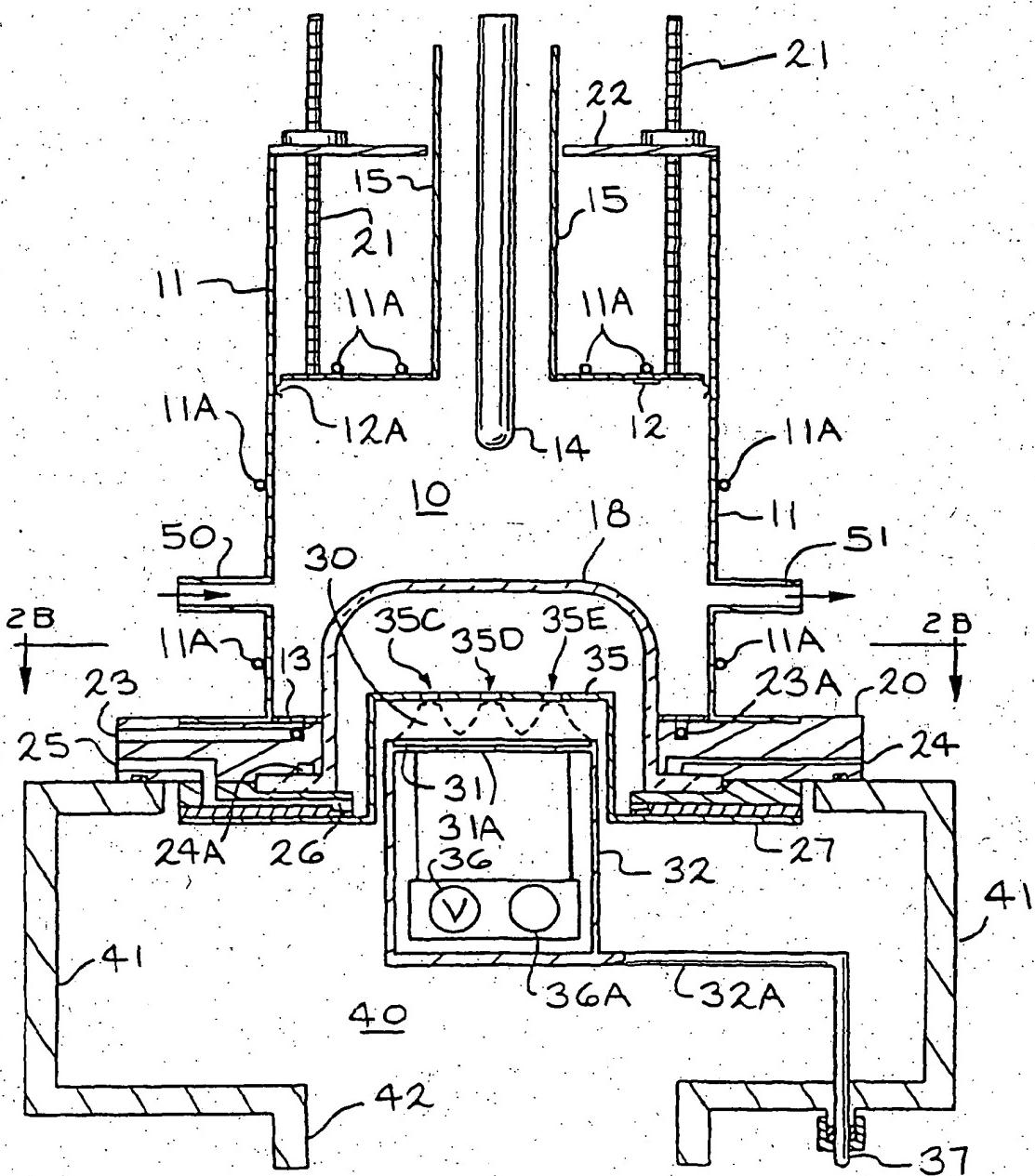
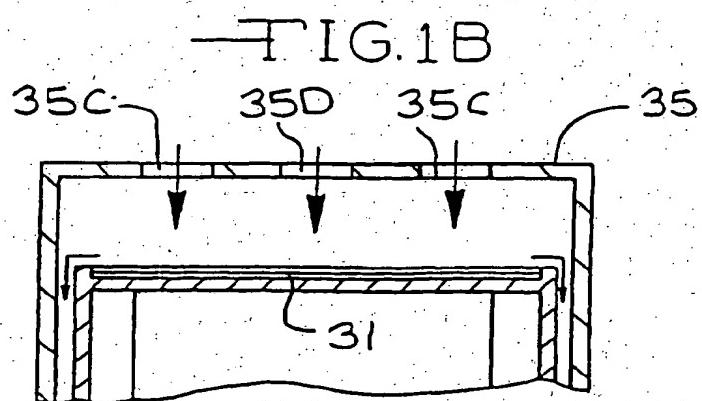
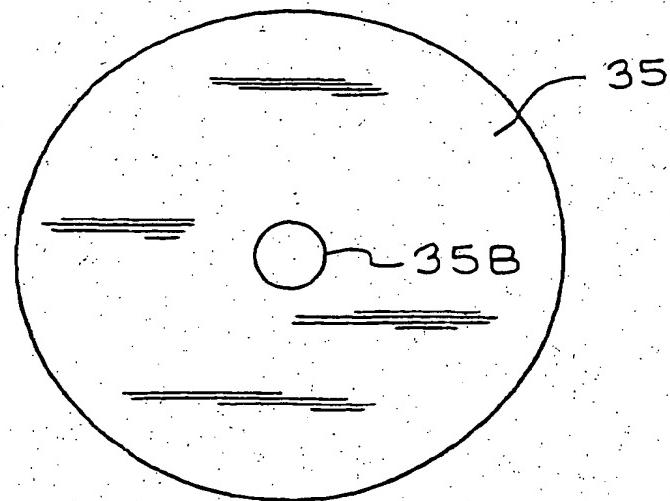
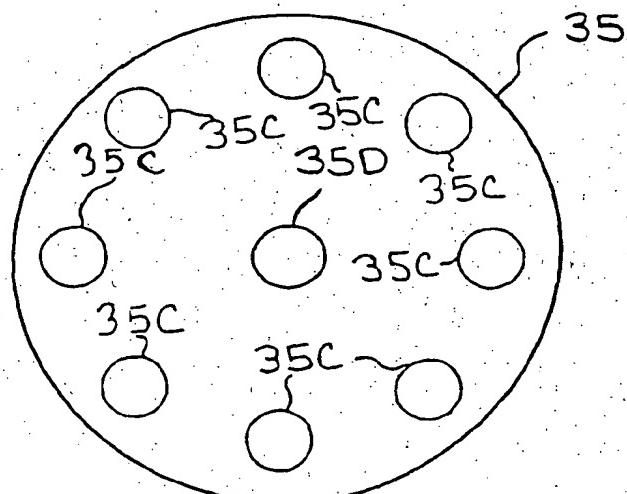


FIG.2

350.118.01  
418

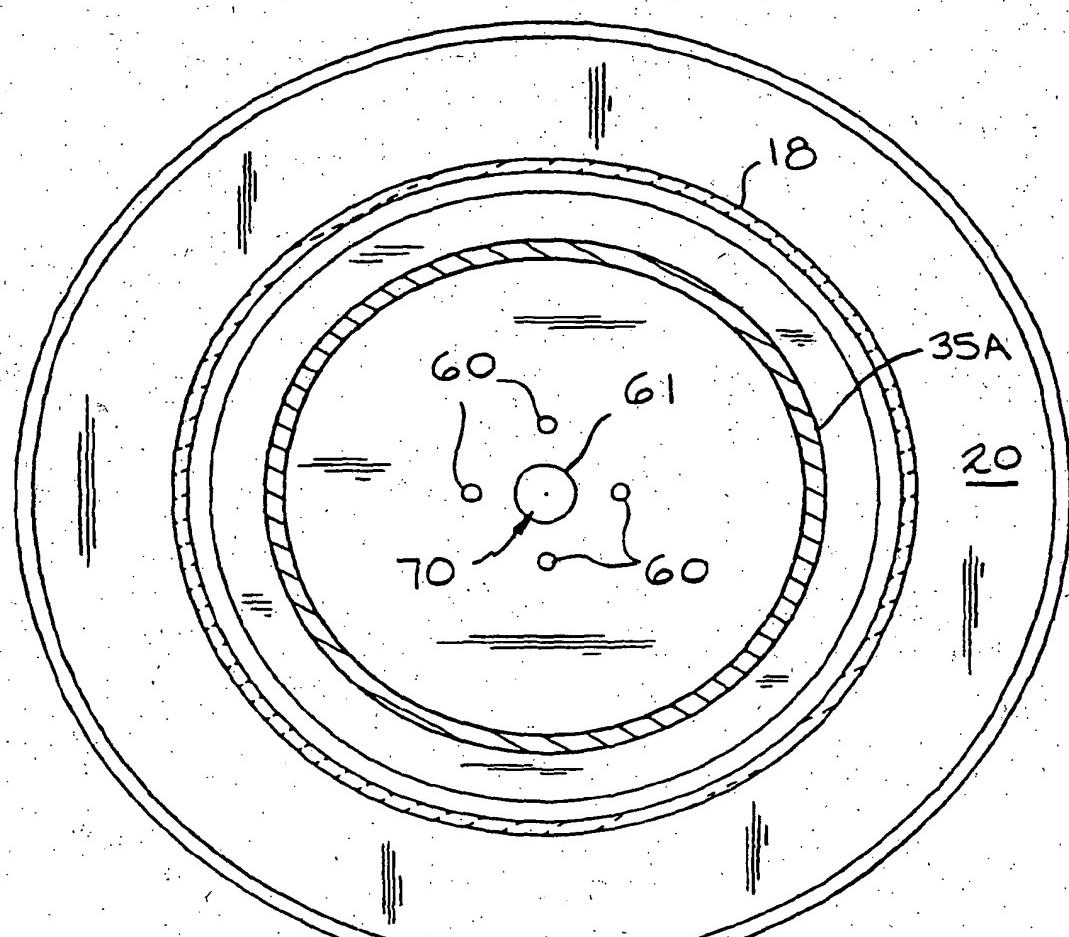
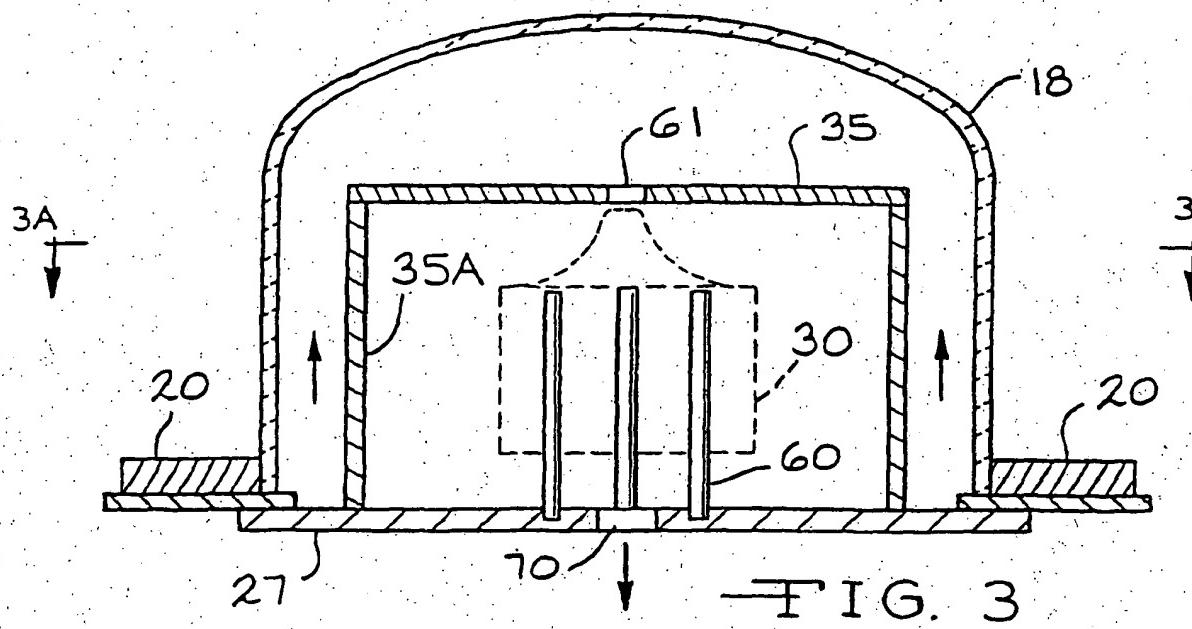


—TIG. 2A



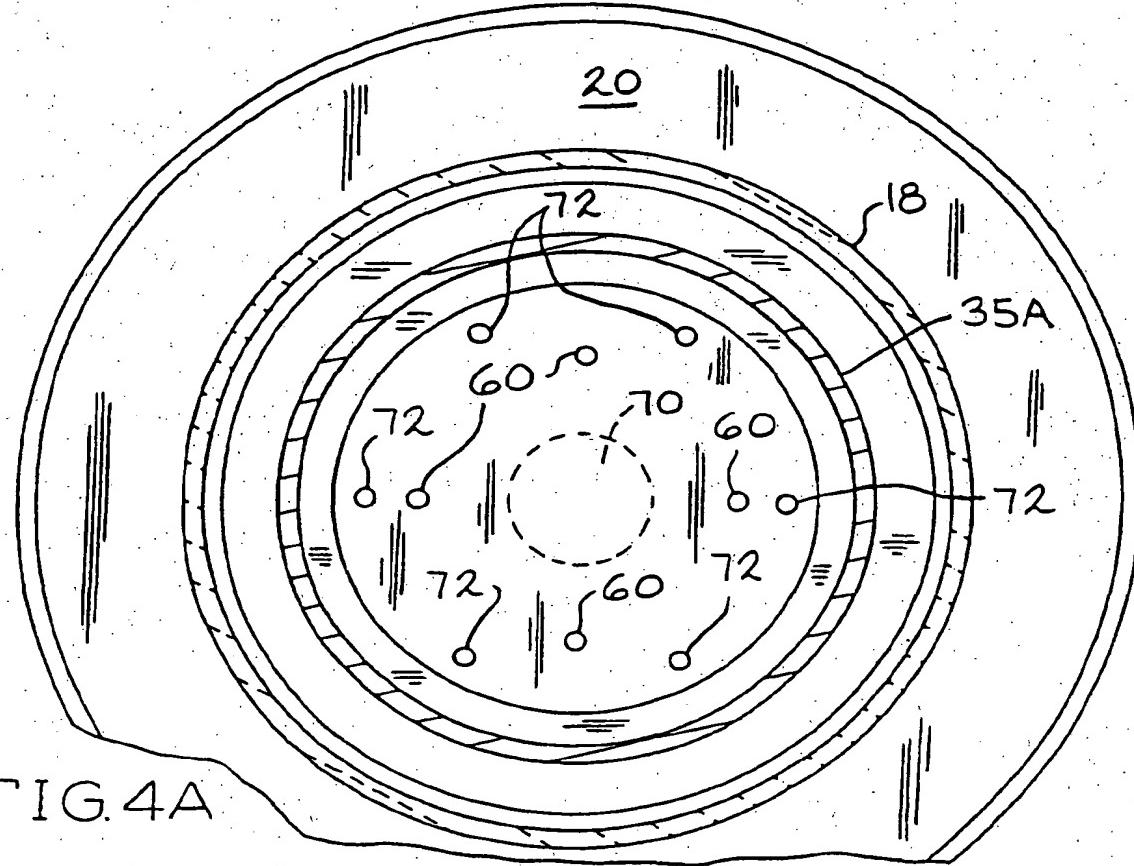
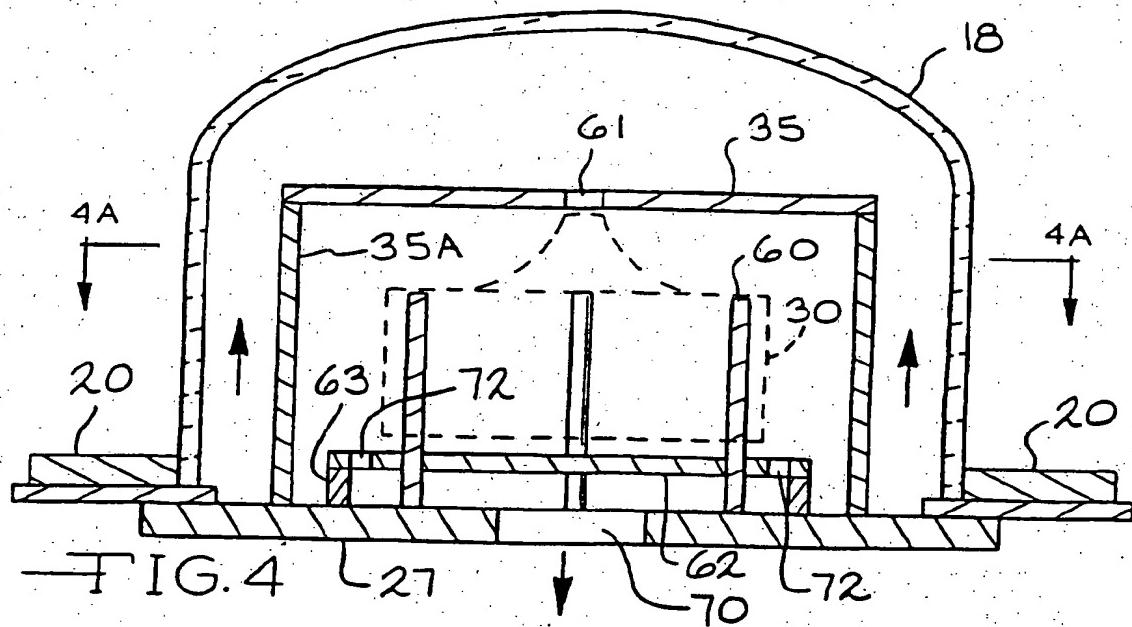
—TIG. 2B

3518 FIG. 3.1

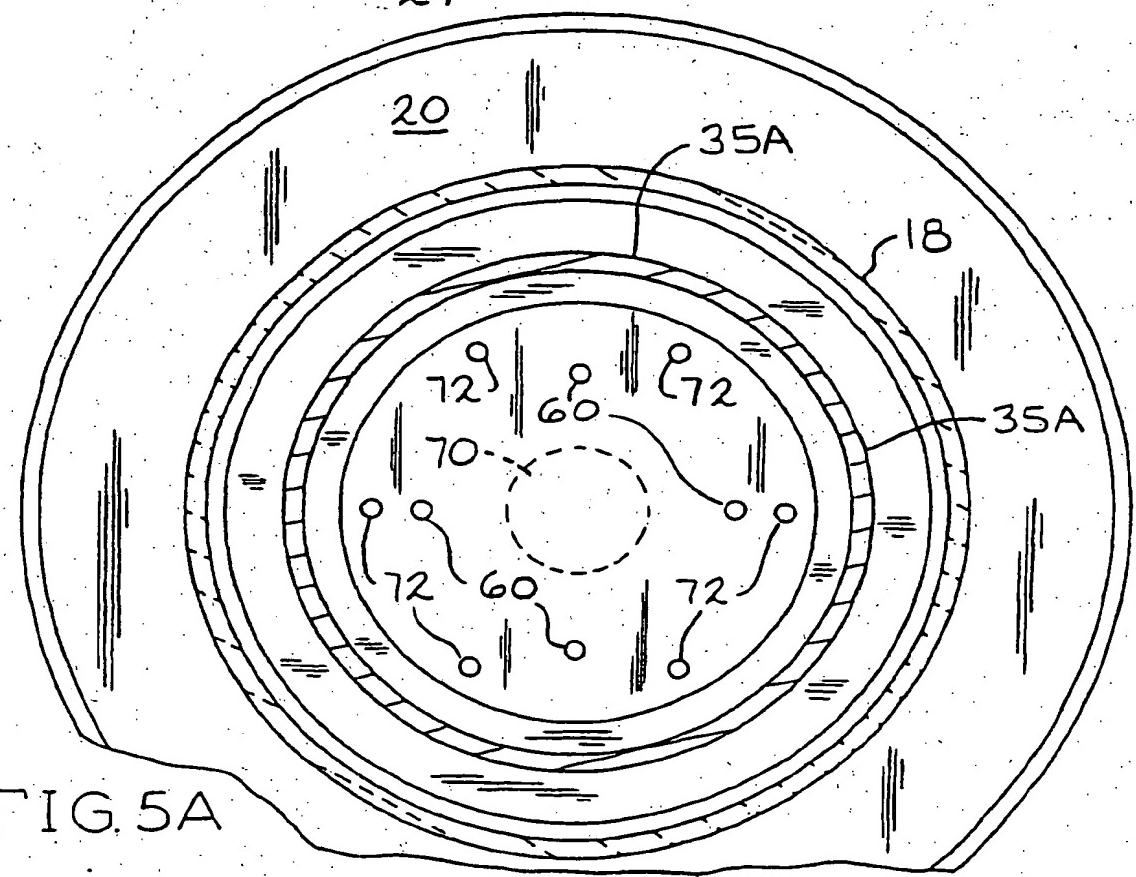
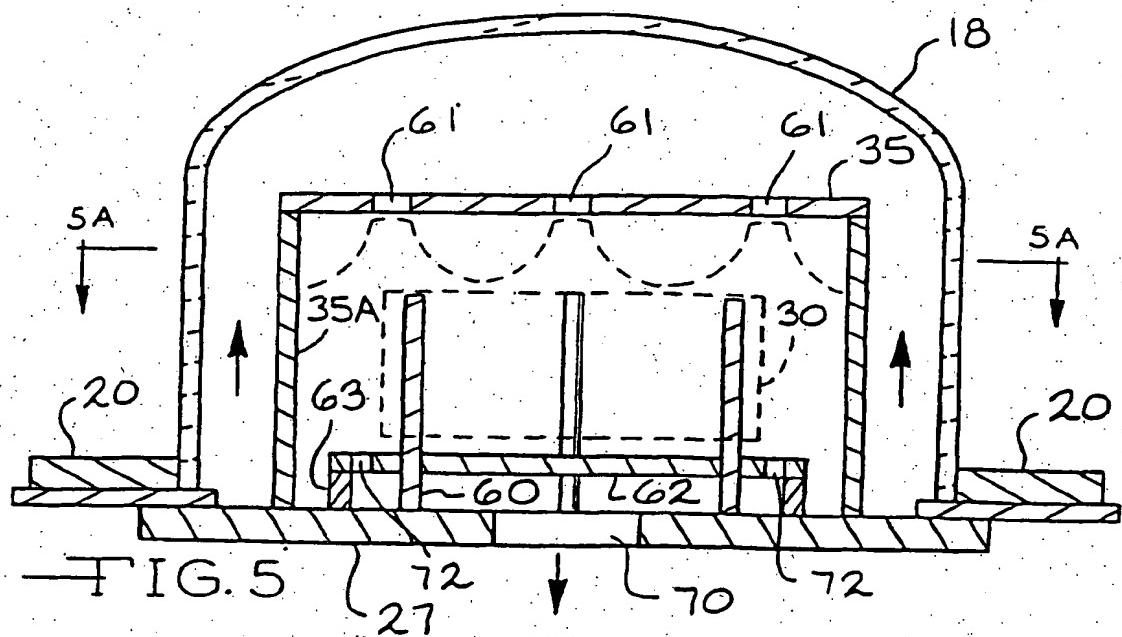


33.11.6.0.1

6/8



20008-01  
718



29.06.01  
8/8

